

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP2004288380
Publication date: 2004-10-14
Inventor: KITA HIROSHI
Applicant: KONICA MINOLTA HOLDINGS INC
Classification:
- international: **C09K11/06; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/14;**
(IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06
- european:
Application number: JP20030075511 20030319
Priority number(s): JP20030075511 20030319

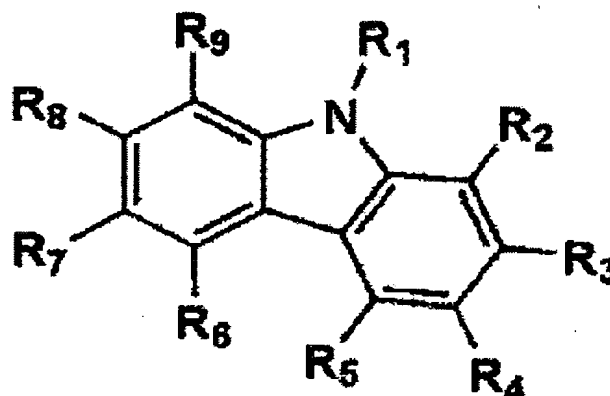
Report a data error here

Abstract of **JP2004288380**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element with high luminescent efficiency and long luminous life.

SOLUTION: The organic electroluminescent element contains a compound expressed in formula (1). Here in the formula (1), R1 denotes a hydrogen atom or a substituent, at least one or more of R2 to R9 are fluorine atom or fluorine-containing alkyl group and the others denote a hydrogen atom or a substituent.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

一般式(1)

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int. Cl. ⁷H 0 5 B 33/14
C 0 9 K 11/06

F I

H 0 5 B 33/14 B
C 0 9 K 11/06 6 4 5
C 0 9 K 11/06 6 5 0
C 0 9 K 11/06 6 6 0
C 0 9 K 11/06 6 8 0

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全41頁)

(21) 出願番号 特願2003-75511 (P2003-75511)

(22) 出願日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03
FA01

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

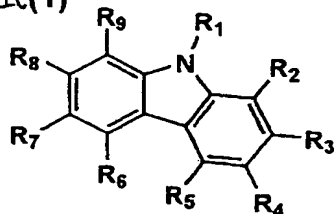
(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、また発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(1)



10

〔式中、R₁は水素原子または置換基を表し、R₂～R₉で表されるいずれかの1つ以上がフッ素原子或いはフッ素含有アルキル基であり、その他は水素原子または置換基を表す。〕

【選択図】 なし

20

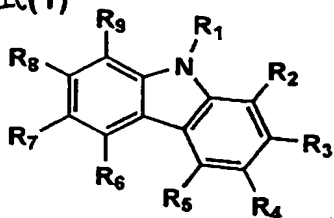
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式(1)



10

〔式中、 R_1 は水素原子または置換基を表し、 $R_2 \sim R_9$ で表されるいずれかの 1 つ以上がフッ素原子或いはフッ素含有アルキル基であり、その他は水素原子または置換基を表す。〕

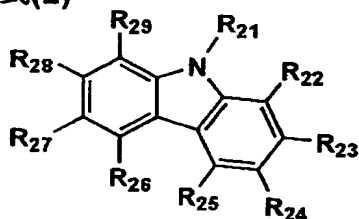
【請求項 2】

下記一般式（２）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【化 2】

一般式(2)



30

〔式中、 R_{21} はフッ素含有アルキル基を表し、 $R_{22} \sim R_{29}$ は水素原子または置換基を表す。〕

【請求項 3】

前記一般式（１）で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

前記一般式（２）で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 5】

一般式（１）または（２）を含有し、かつ発光が実質白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

50

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、発光効率がよく、発光寿命の長い新規なホスト化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子、該素子を用いた表示装置、照明装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

C B P に代表されるカルバゾール誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料に用いることは、特開 2 0 0 0 - 2 1 5 7 2 等において知られている。

【 0 0 0 3 】

また、カルバゾール誘導体をリン光性ドーパントと共に発光ホストとして用いることも知られている。 10

【 0 0 0 4 】

例えば、特開 2 0 0 1 - 8 8 6 0 、また同 2 0 0 1 - 3 1 3 1 7 9 等にもリン光性ドーパントと共に用いることが記載されている（特許文献 2 、特許文献 3 ）。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、青～青緑色の燐光性化合物を発光ドーパントとして用いた場合に、前記 C B P 或いはカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用しても、その外部取り出し量子効率が低く、不十分な結果であり（例えば、非特許文献 1 参照。）、更に改良の余地が残っている。また、長寿命化に関しても、燐光性化合物をドーパントとして用い、カルバゾール誘導体に加えて、特定の 5 配位の金属錯体を正孔阻止層に使用し長寿命化が達成され 20

【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記引用文献に記載のカルバゾール誘導体は、高輝度領域（高電流密度領域）での発光効率が不十分で、かつ、寿命についても更に改善の余地があり、未だ、実用化に耐えうる発光効率と寿命を有するまでには至っていない。今後の実用化に向けては、更に低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 E L 素子の開発が望まれている。

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】

特開 2 0 0 0 - 2 1 5 7 2 号公報

【 0 0 0 8 】

30

【 特許文献 2 】

特開 2 0 0 2 - 8 8 6 0 号公報

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 3 】

特開 2 0 0 1 - 3 1 3 1 7 9 号公報

【 0 0 1 0 】

【 非特許文献 1 】

第 6 2 回応用物理学会学術講演会予稿集 1 2 - a - M 8

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

従って本発明の目的は、発光効率がよく、また発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の上記目的は、以下の手段によって達成される。

【 0 0 1 3 】

1. 前記一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 1 4 】

2. 前記一般式 (2) で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミ 50

ネッセンス素子。

【0015】

3. 前記一般式(1)で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0016】

4. 前記一般式(2)で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする前記2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0017】

5. 前記一般式(1)または(2)を含有し、かつ発光が実質白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0018】

6. 前記1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【0019】

7. 前記1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする照明装置。

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、燐光発光用のホスト材料について鋭意検討を重ねた結果、フッ素を含有する置換基を有する特定のカルバゾール誘導体から構成される化合物が、光化学的、あるいは電気化学的な安定性、耐熱性に優れ、かつ比較的短波長に燐光発光を示すことを見出すとともに、本発明の化合物を用いて有機エレクトロルミネッセンスEL素子(有機EL素子ともいう)を作製した場合に、有機EL素子の発光輝度及び寿命が改善されることを見出し本発明に至ったものである。

20

【0021】

特に、青色発光において、発光輝度、発光効率の向上及び耐久性の両立を達成した有機EL素子、及びこれを用いた発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供できることを見出した。

【0022】

本発明に係る前記一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体化合物について説明する。

30

【0023】

前記一般式(1)において、中、R₁は水素原子または置換基を表し、R₂~R₉で表されるいずれかの1つ以上がフッ素原子或いはフッ素含有アルキル基であり、その他は水素原子または置換基を表す。

【0024】

R₁で表される一価の置換基としては、代表的には、アルキル基(メチル基、エチル基、i-プロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等)、アリール基(置換フェニル基(トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基)、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等)、アルケニル基(ビニル基、プロペニル基、スチリル基等)、アルキニル基(エチニル基等)、アルキルオキシ基(メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基、i-プロピルチオ基等)、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、アミノ基、アルキルアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等)、アリールアミノ基(アニリノ基、ジフェニルアミノ基等)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、ニトロ基、複素環基(ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基等)、シリル基(トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等)等が挙げられる。

40

50

【0025】

また、 $R_2 \sim R_n$ で表される基のいずれか1つ以上がフッ素含有アルキルであるが、ここでフッ素含有アルキル基とは、炭素数1～8までのアルキル基中の水素原子が、フッ素原子で置換されているものであればよく、フッ素ですべての水素原子が置換されているパーフルオロアルキル基、また水素原子のうちの幾つかがフッ素原子により置換されているフッ素置換アルキル基、また、フッ素以外の置換基を含有するものであってもよい。フッ素置換アルキル基としてはモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、また、1-クロル-1, 2, 2-トリフルオロエチル基等があげられる。

10

【0026】

また、 $R_2 \sim R_n$ で表される基のいずれか1つ以上がフッ素含有アルキルであるばあい、その他の基は水素原子または置換基を表すが、ここにおいて置換基とは前記 R_1 で表される基の場合と同様の基を表す。

【0027】

また、本発明に係わる前記フッ素原子或いはフッ素含有アルキル基を有するカルバゾール化合物のうち、前記置換基として、複数の（フッ素原子或いはフッ素含有アルキル基を有する）カルバゾール化合物が、任意の連結基によって、更に結合しているものでもよく、このような連結基として、炭素、ケイ素、窒素、ホウ素、酸素、硫黄、金属、金属イオン等で形成される連結基、また、炭素、ケイ素、窒素、ホウ素、酸素、硫黄、金属、金属イオン等を含有して形成される連結基、また、前記カルバゾール化合物が縮合多環基、複素単環基等からなる連結基があげられる。

20

【0028】

また、前記フッ素含有或いはフッ素を含有するアルキル基を含有するカルバゾール化合物をポリマー（或いはオリゴマー）の成分として有する化合物も含まれる。

【0029】

次に、前記一般式（2）で表される化合物について説明する。

式中、 $R_{2,1}$ はフッ素含有アルキル基を表し、 $R_{2,2} \sim R_{2,n}$ は水素原子または置換基を表すが、 $R_{2,1}$ で表されるフッ素含有アルキル基としては、一般式（1）における前記 $R_2 \sim R_n$ で表される基の少なくとも1つで表されるフッ素含有アルキル基と同義であり、 $R_{2,2} \sim R_{2,n}$ で表される置換基についても前記一般式（1）における R_1 と同義である。

30

【0030】

これらについても前記の様な連結基で複数のカルバゾール環が結合しているものを含み、また、ポリマー（或いはオリゴマー）中の成分としてこれらを含有するものを含む。

【0031】

本発明に係る前記一般式（1）または（2）で表される化合物の分子量は350～3000の範囲であることが好ましい。一般に、高性能な有機EL素子を作製するには真空蒸着法が可能で、かつ均一なアモルファスガラスを形成する材料を用いることが好ましい。化合物の構造によっても異なるが、分子量が350未満ではガラス転移点が低く耐熱性に乏しい有機EL素子しか作製できず、またガラス状態の安定性に欠けるため結晶化しやすいことから安定な有機EL素子が作製できない。一方、分子量が3000を超えると真空蒸発による製膜ができない傾向があり、高性能な有機EL素子を作製する上では問題となる。

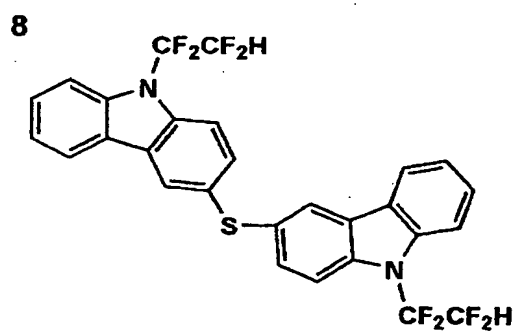
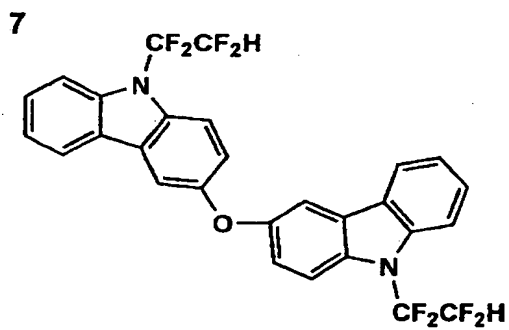
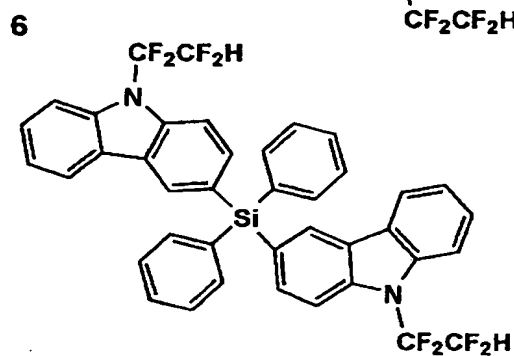
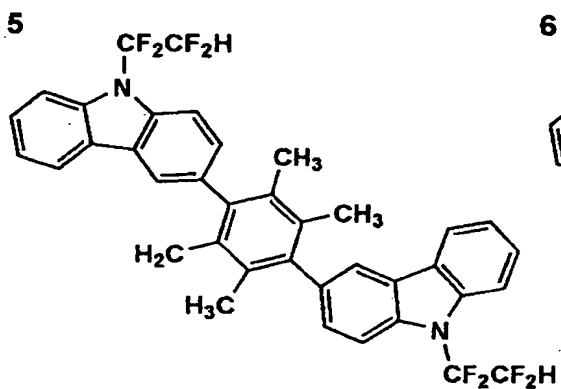
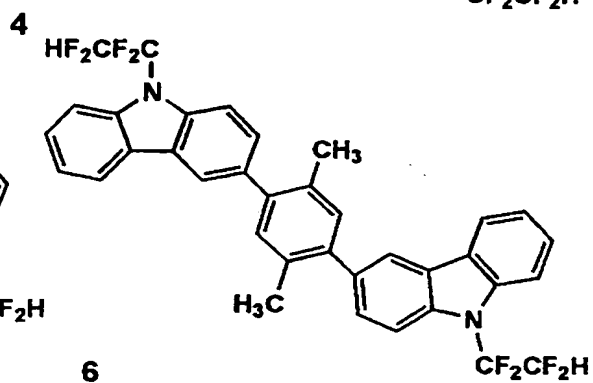
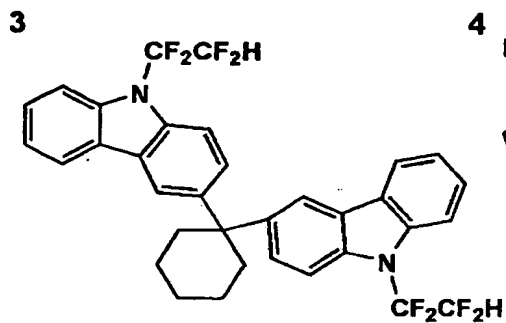
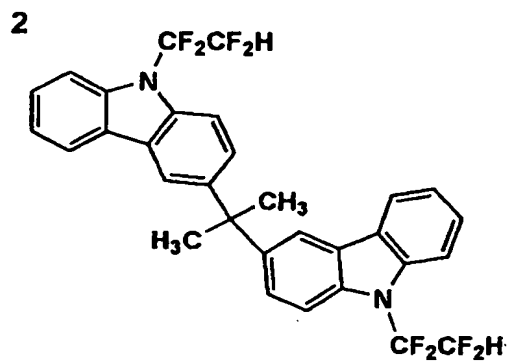
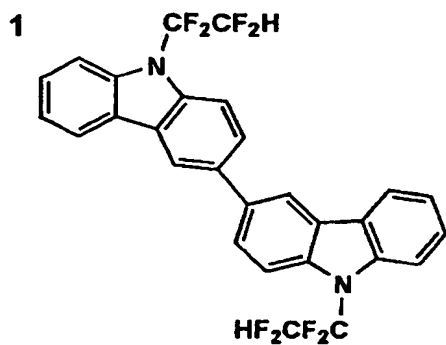
40

【0032】

以下に、本発明に係わるフッ素含有カルバゾール誘導体の具体的化合物例を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

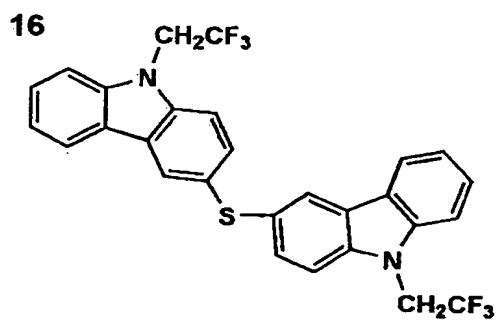
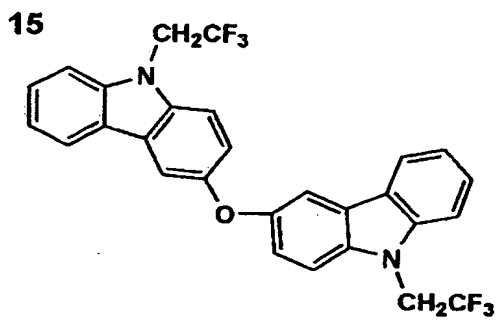
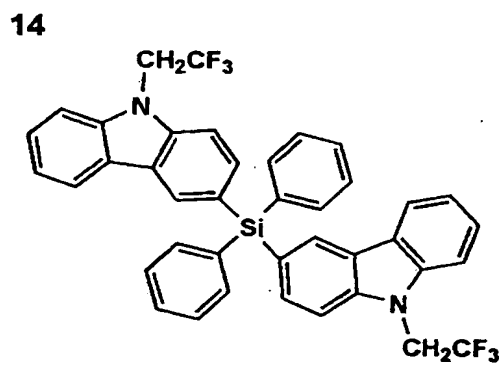
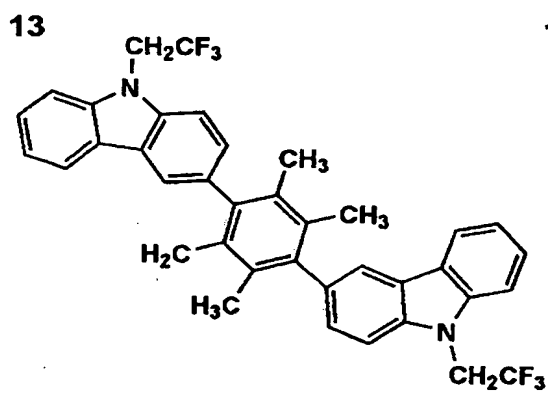
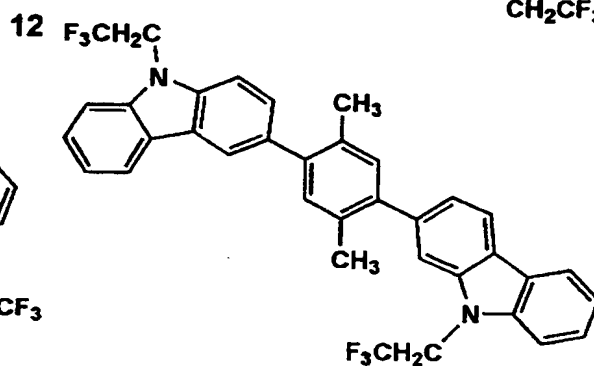
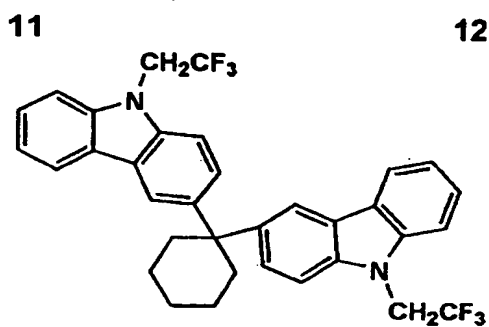
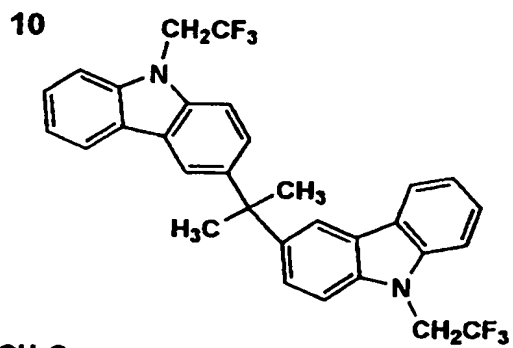
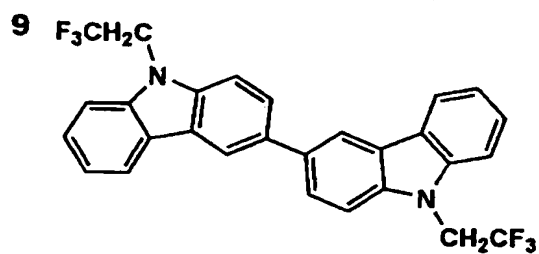
【0033】

【化3】



【 0 0 3 4 】

【化 4】



10

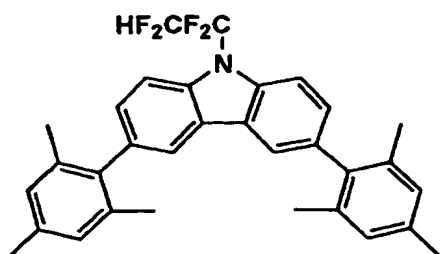
20

30

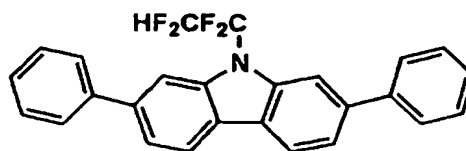
40

[0 0 3 5]
[化 5]

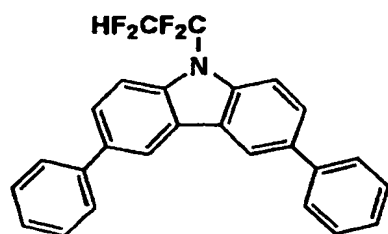
17



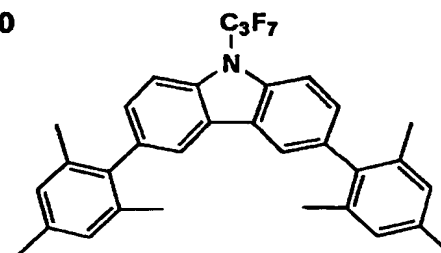
18



19

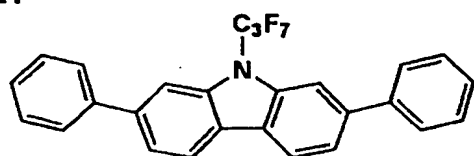


20

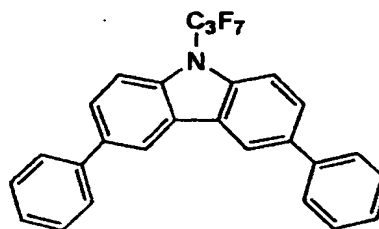


10

21

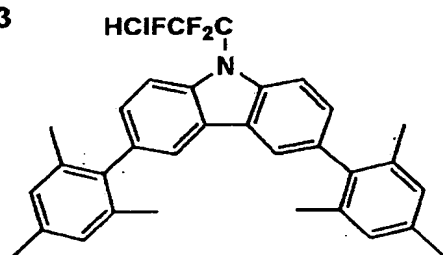


22

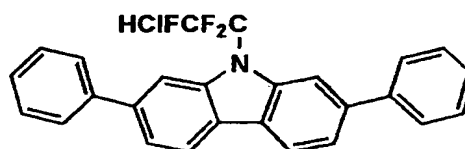


20

23

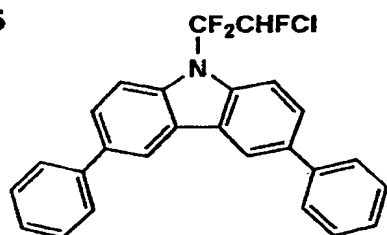


24



30

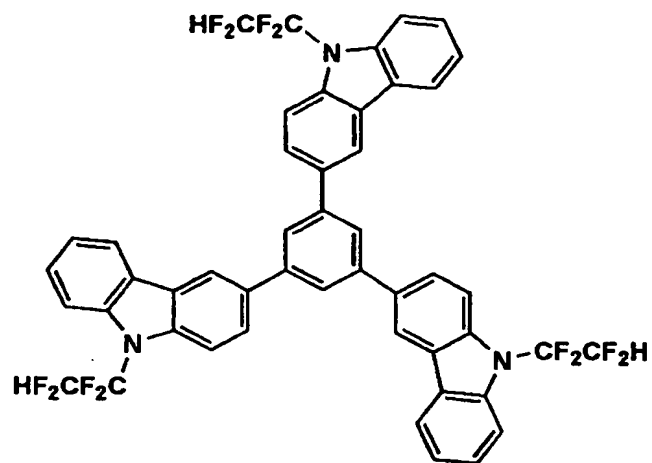
25



【 0 0 3 6 】

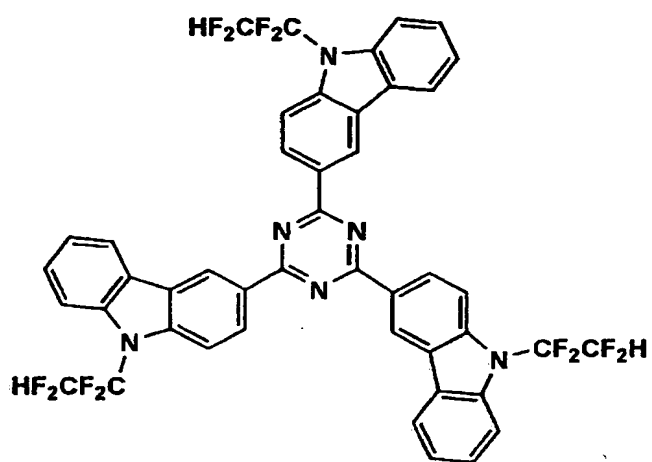
【 化 6 】

26



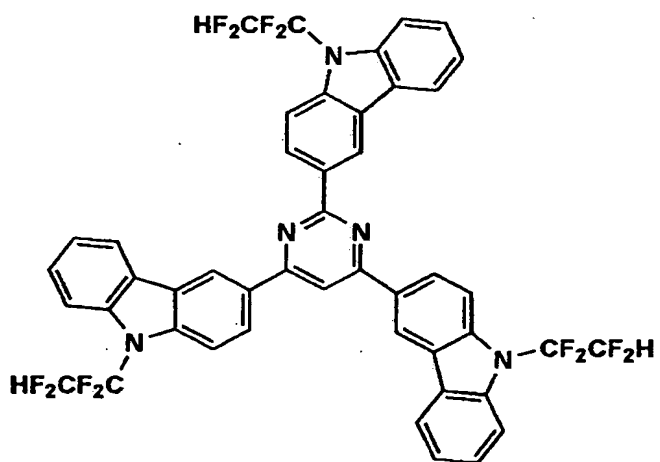
10

27



20

28



30

40

【 0 0 3 7 】

【 化 7 】

29

Chemical structure 29 is a dendritic molecule. It features a central boron atom (B) bonded to two 2,4,6-trimethylphenyl groups. Each of these phenyl groups is further substituted with a 2-(2,3-dihydro-1H-indol-1-yl) group. The indole nitrogen atoms are substituted with a 2,2,2-trifluoroethyl group (CF₃CF₂CH₂-).

30 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{C}$

Chemical structure 30 is a biphenyl derivative. It features a central biphenyl core. At the 4-position of the left phenyl ring, there is an indole ring. The indole ring has a CF_2C group attached to its 3-position. At the 4'-position of the right phenyl ring, there is another indole ring. This indole ring has a $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ group attached to its 3-position. The central biphenyl ring has an N atom at the 1-position, which is connected to a $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}$ group.

31

Chemical structure 31 is a diphenylamine derivative. It features a central nitrogen atom bonded to two phenyl rings. Each phenyl ring is further substituted with a 2-(2,3-dihydro-1H-indol-1-yl) group. The nitrogen atom of the top indole ring is bonded to a $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ group, and the nitrogen atom of the bottom indole ring is bonded to a $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ group. The structure is labeled 31 in the top left corner.

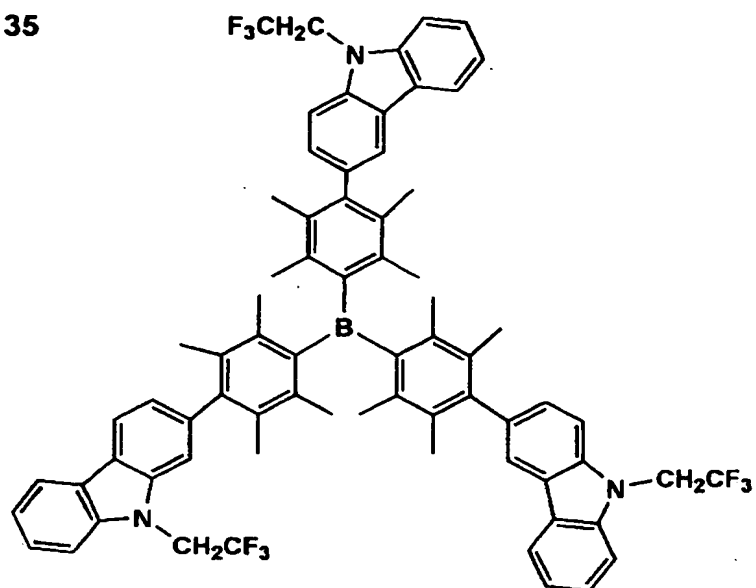
40

Cc1ccc(cc1)-c2cc3ccccc3n2C(F)(F)FFc1ccc(cc1)-c2cc3cc(cc3cc2N(C)C)C(F)(F)FFc1ccc(cc1)-c2cc3c(cc2)nc(C(F)(F)F)cc3

40

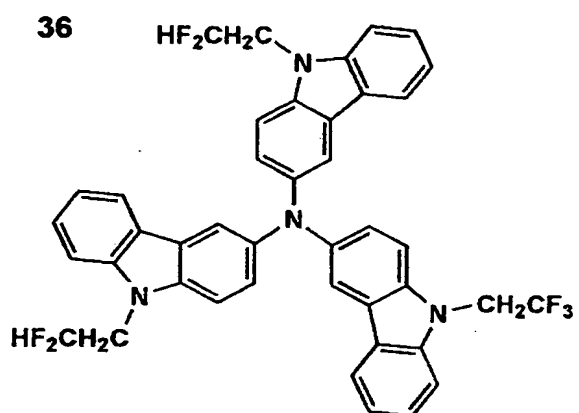
【化 9】

35



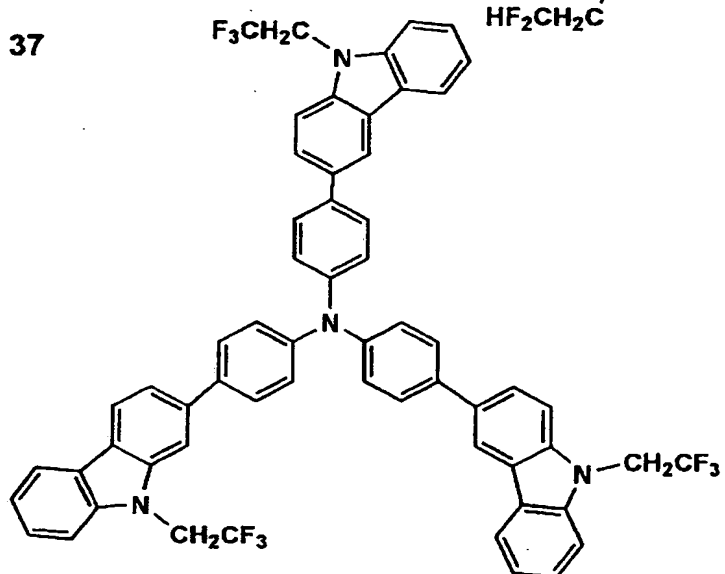
10

36



20

37



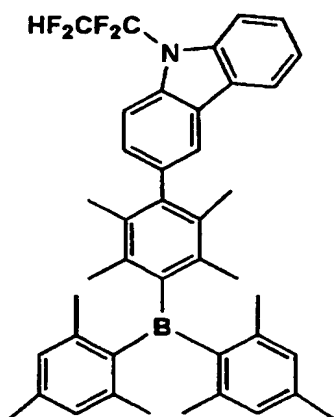
30

40

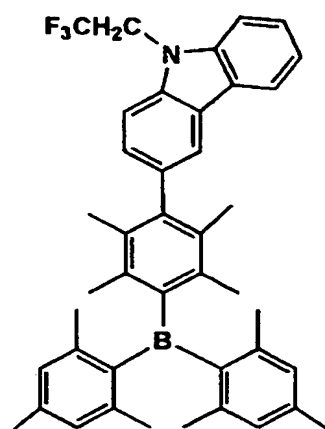
【 0 0 4 0 】

【 化 1 0 】

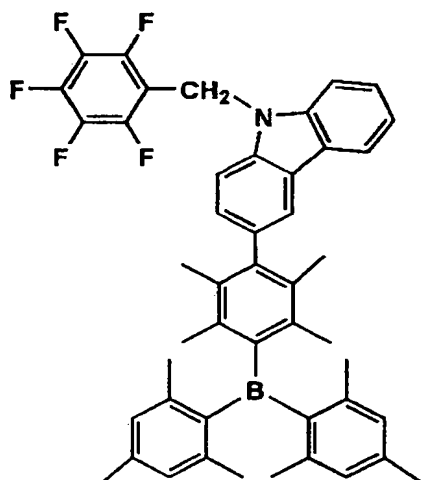
38



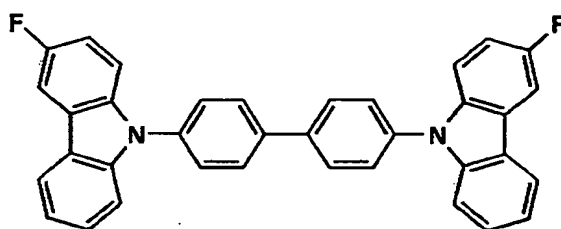
39



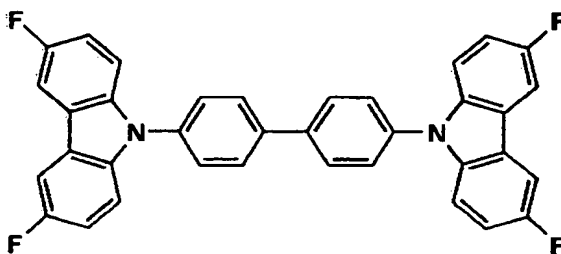
40



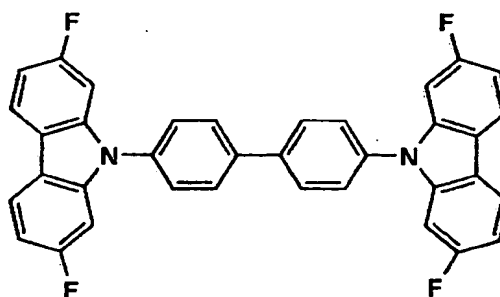
41



42



43



10

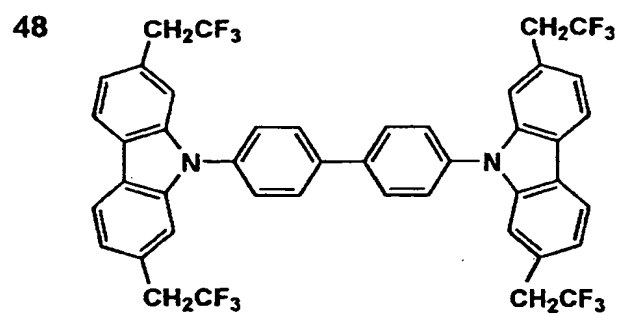
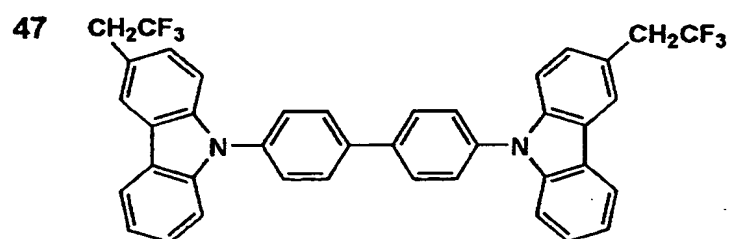
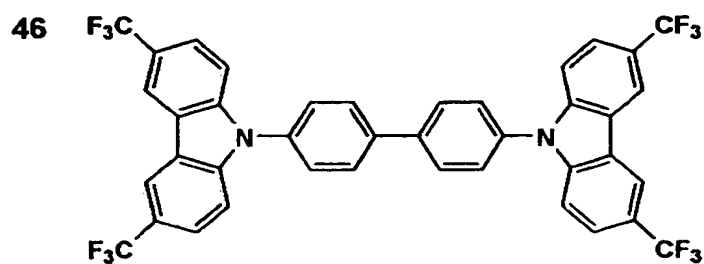
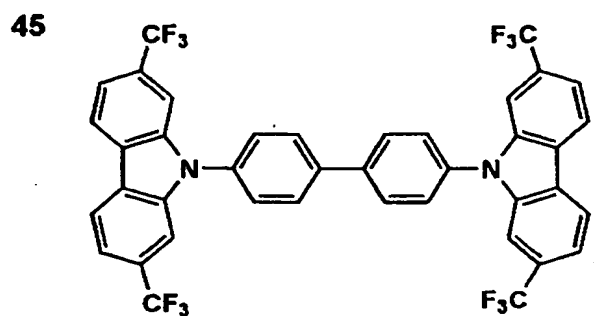
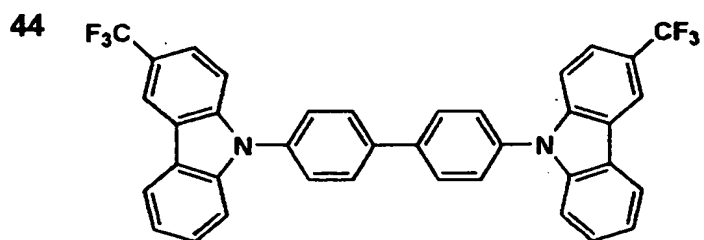
20

30

40

【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】



10

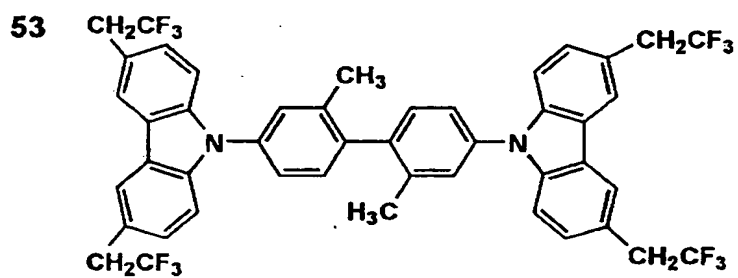
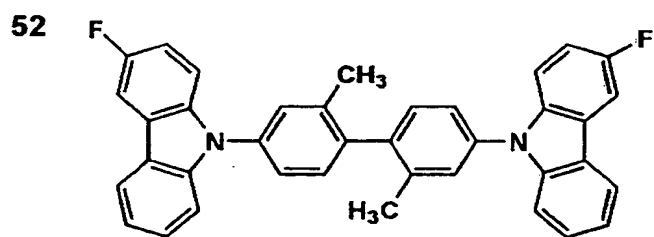
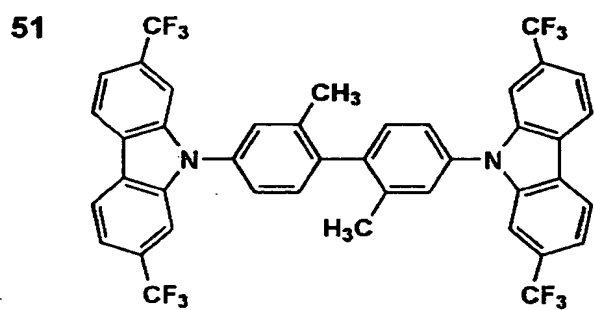
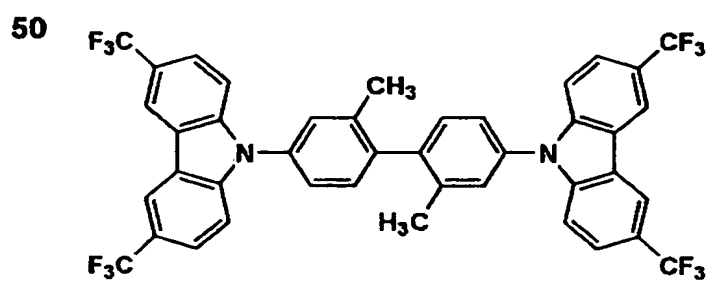
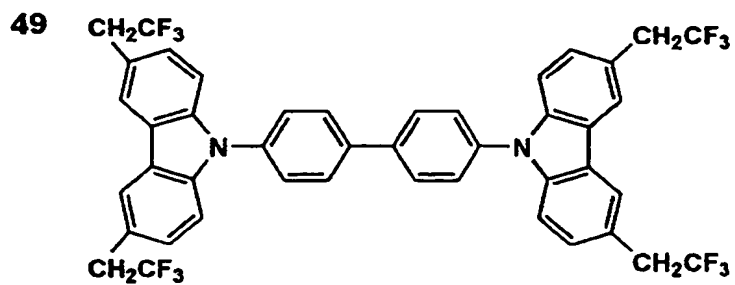
20

30

40

[0 0 4 2]

[化 1 2]



10

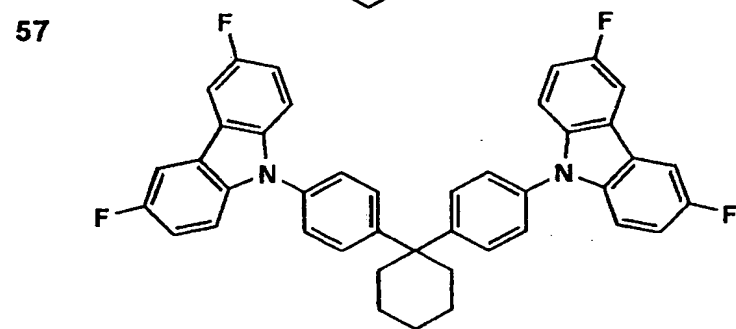
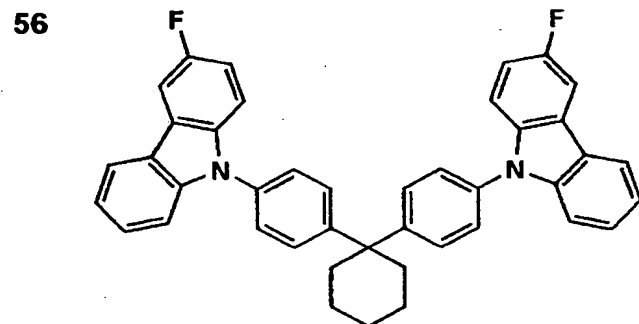
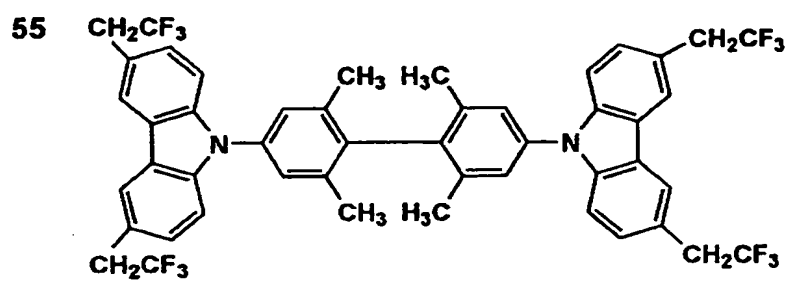
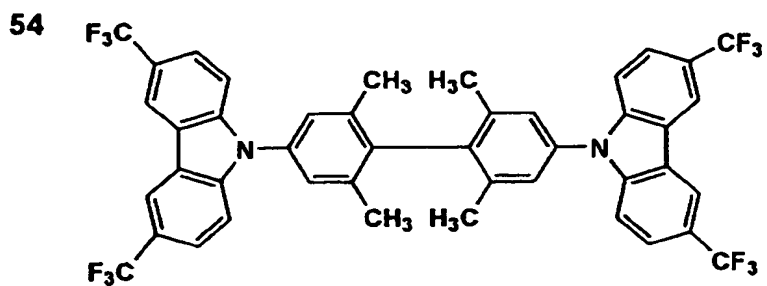
20

30

40

[0 0 4 3]

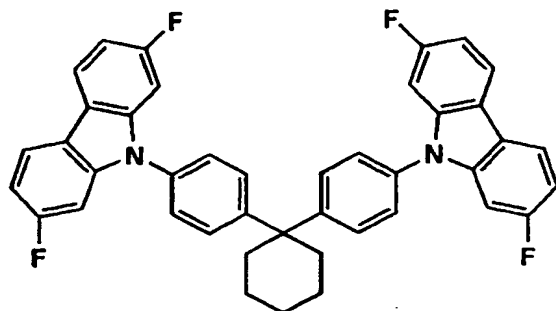
[化 1 3]



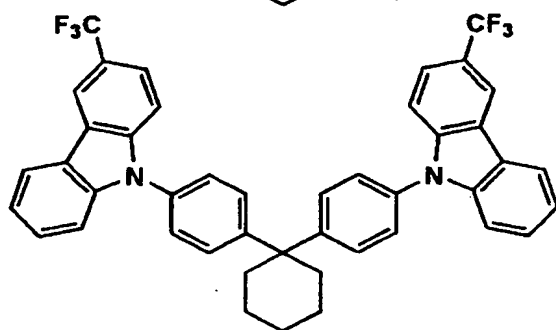
【 0 0 4 4 】

【 化 1 4 】

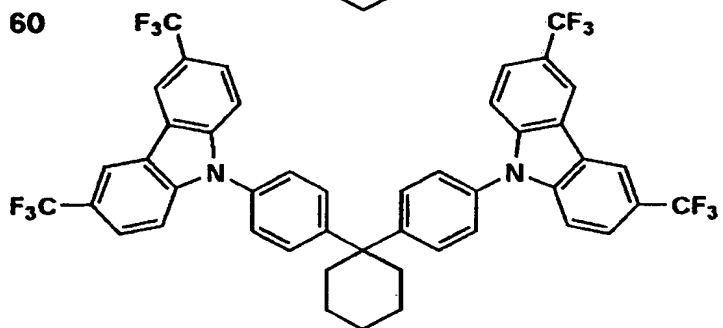
58



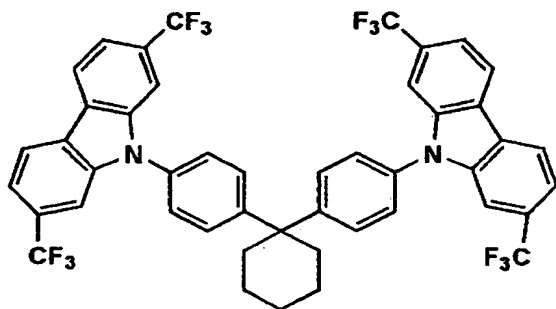
59



60



61



【 0 0 4 5 】

【 化 1 5 】

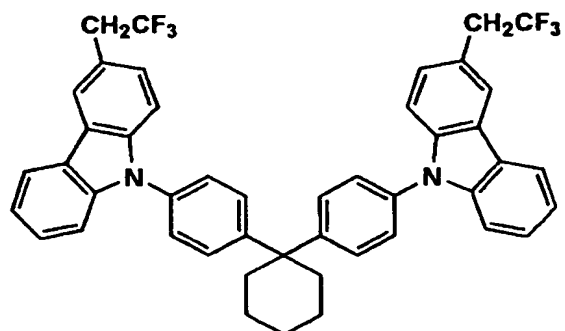
10

20

30

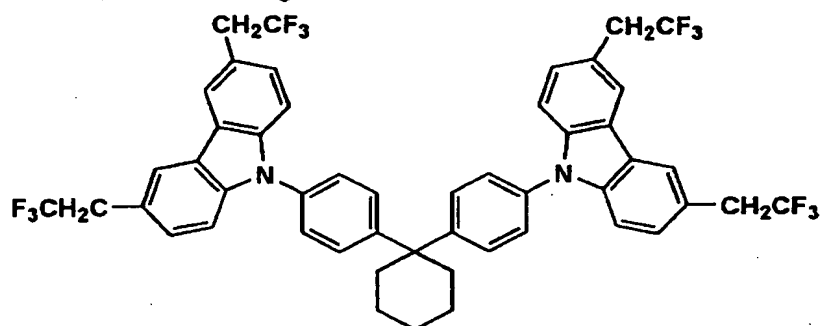
40

62



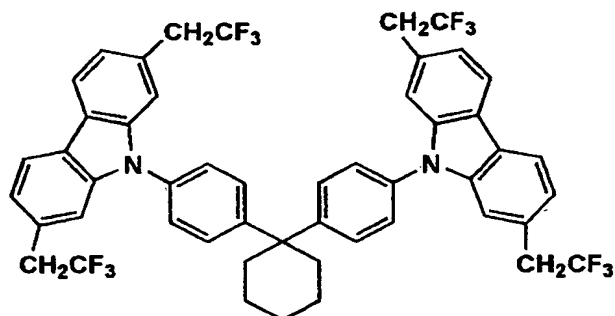
10

63

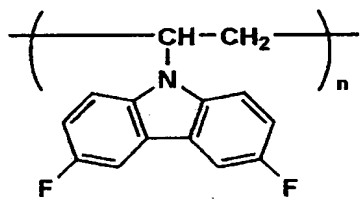


20

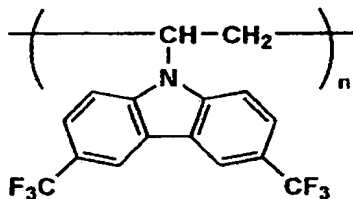
64



65

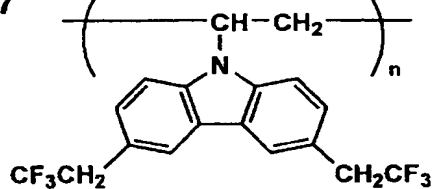


66

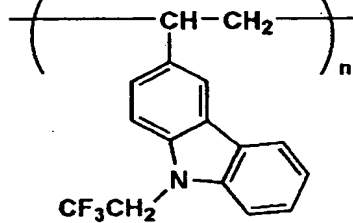


30

67



68

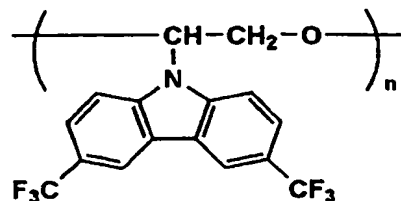


40

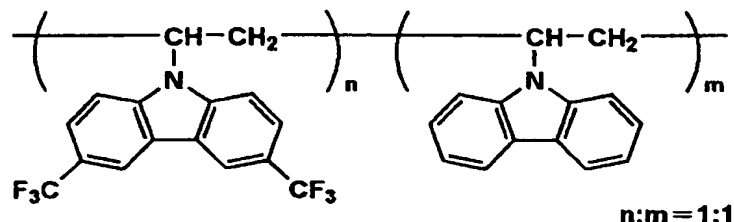
[0 0 4 6]

[化 1 6]

69

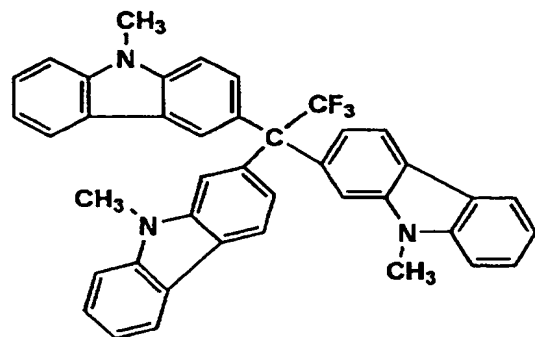


70



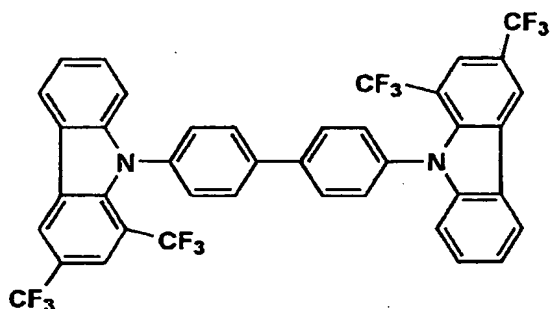
10

71



20

72



30

【 0 0 4 7 】

上記一般式 (1) または (2) で表される化合物は、有機 E L 素子を構成する、下記に示すような何れかの層 (例えば、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層等) に含有していてもよいが、特に、後述するようにホスト化合物として発光層に含有する場合、または、発光層に隣接する層に含有する場合に、更に、高発光輝度、高発光効率を示し、かつ、耐久性が向上した有機 E L 素子が提供できることができる。

40

【 0 0 4 8 】

本発明に係る一般式 (1) または (2) で表される化合物の、有機 E L 素子を構成するいずれか 1 層中での含有量としては、50 質量 % 以上であることが好ましく、更に好ましくは、80 ~ 95 質量 % であり、特に好ましくは、90 ~ 95 質量 % である。

【 0 0 4 9 】

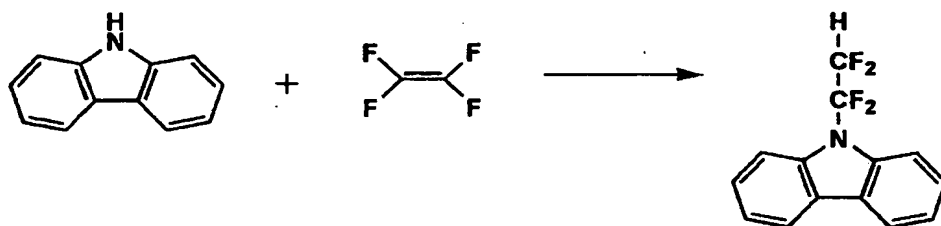
本発明に係る、一般式 (1) または (2) で表されるフッ素を含有するカルバゾール化合物は従来公知の方法によって製造が可能である。代表的には、米国特許第 2, 8 6 1, 9

50

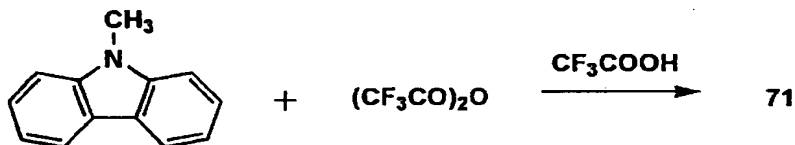
90号 (Du Pont de Nemours & Co.)、Heterocycl. Compd., 23, 3, 1987, p275~281、Tetrahedron, 8, 1960, p67~72、J. Org. Chem., 39, 1974, p2546~2552、Chem. Commun, 20, 2002, p2310~2311に開示された方法を参考にすることにより製造することができる。以下に、合成経路の一例を示すが、その他の化合物も同様の方法によって製造することが可能である。

【0050】

【化17】



VSP 2,861,990 (1995) (Du Pont de Nemours & Co.)



Heterocycl.comp.,23,3,1987,P275~281

【0051】

製造された各化合物は、NMR（核磁気共鳴スペクトル）及びマススペクトルにより同定することができる。

【0052】

《ホスト化合物》：発光層中の主成分

本発明に係るホスト化合物について説明する。

【0053】

ここで、「ホスト化合物」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比（質量）の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドープアント化合物」という。例えば、発光層を化合物a、化合物bという2種で構成し、その混合比がa:b=10:90であれば化合物Aがドープアント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に、発光層を化合物a、化合物b、化合物cの3種から構成し、その混合比がa:b:c=5:10:85であれば、化合物a、化合物bがドープアント化合物であり、化合物cがホスト化合物である。

【0054】

ここで、本発明に係るホスト化合物としては、前記一般式（1）または（2）で表される化合物、従来公知の蛍光性化合物、後述する蛍光性化合物等を用いることができる。

【0055】

《燐光性化合物》：発光層中のドープアント化合物の一種

本発明に係る、ドープアント化合物として用いられる燐光性化合物について説明する。

【0056】

「燐光性化合物」とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、燐光量子収率が、25℃において0.001以上の化合物である。燐光量子収率は好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.1以上である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

上記燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光I Iの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係る燐光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記燐光量子収率が達成されることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明に係る燐光性化合物としては、元素周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物が好ましく、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物または白金化合物(白金錯体系化合物)等が挙げられ、中でも最も好ましく用いられるのはイリジウム化合物である。

10

【 0 0 5 9 】

ホスト化合物及びドーパント化合物として燐光性化合物を各々含有する発光層を有する本発明の有機EL素子において、有機EL素子を構成するいずれか1層には、前記一般式(1)または(2)で表される化合物を有し、発光極大波長が500nm以下であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明に用いられるホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位は、発光材料の最低励起三重項エネルギー準位よりも高く、発光材料の最低励起三重項エネルギー準位の1.05～1.38倍であることが好ましい。ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位は、68kcal/mol(284.9kJ/mol)～90kcal/mol(377.1kJ/mol)であることが好ましい。

20

【 0 0 6 1 】

本発明の有機EL素子において、発光層に隣接する層に含まれる有機材料の最低励起三重項エネルギー準位は、発光層を構成する材料の最低励起三重項エネルギー準位よりも高く、発光層を構成する材料の最低励起三重項エネルギー準位の1.05～1.38倍であることが好ましい。本発明の有機EL素子において、発光層に隣接する層に含まれる有機材料の最低励起三重項エネルギー準位が、68kcal/mol(284.9kJ/mol)～90kcal/mol(377.1kJ/mol)であることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

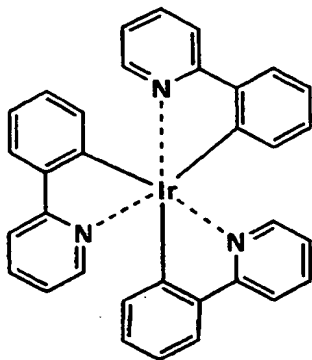
以下に、本発明に係る燐光性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。また、これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

30

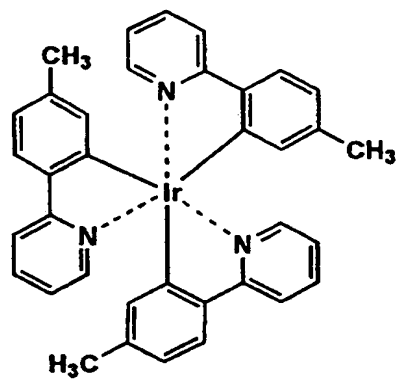
【 0 0 6 3 】

【 化 1 8 】

Ir-1

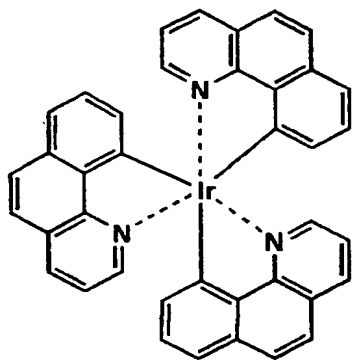


Ir-2

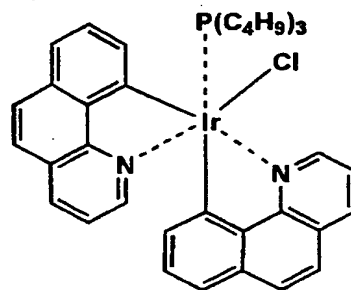


10

Ir-3

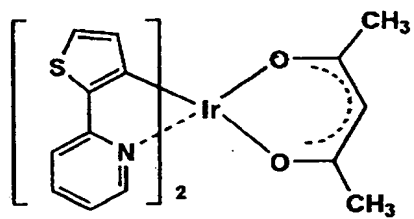


Ir-4

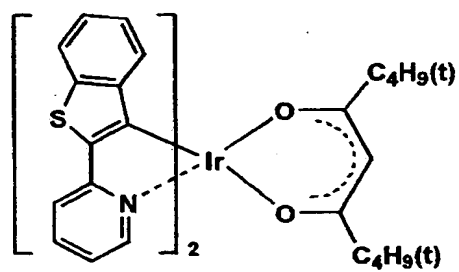


20

Ir-5

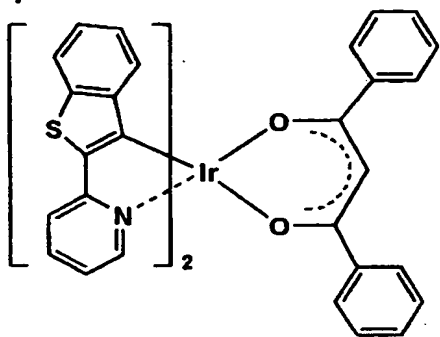


Ir-6

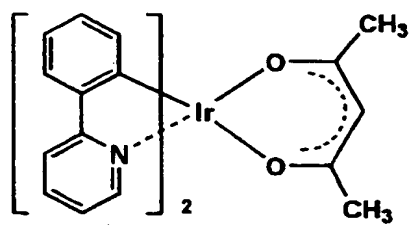


30

Ir-7

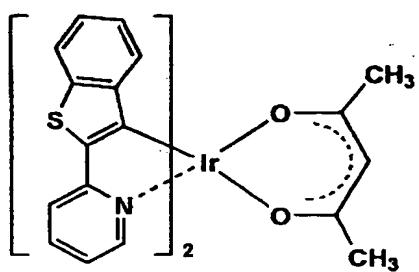


Ir-8

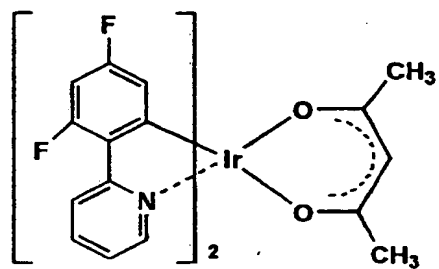


10

Ir-9

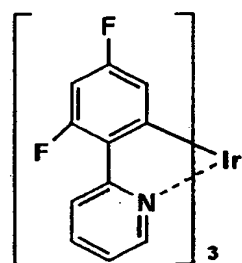


Ir-10

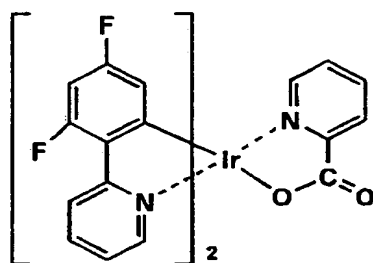


20

Ir-11

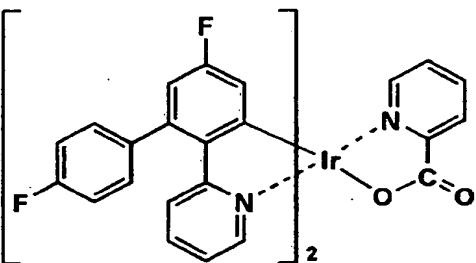


Ir-12



30

Ir-13

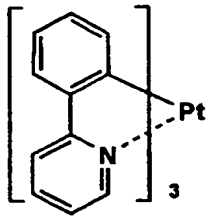


40

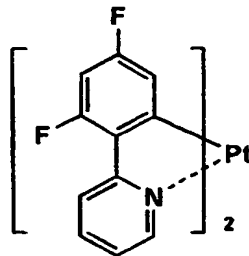
[0 0 6 5]

[化 2 0]

Pt-1

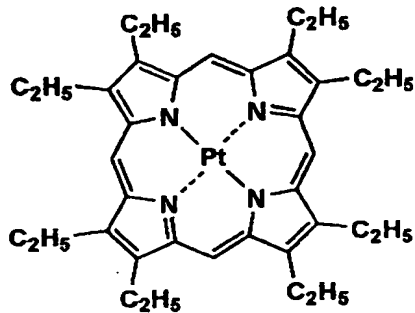


Pt-2



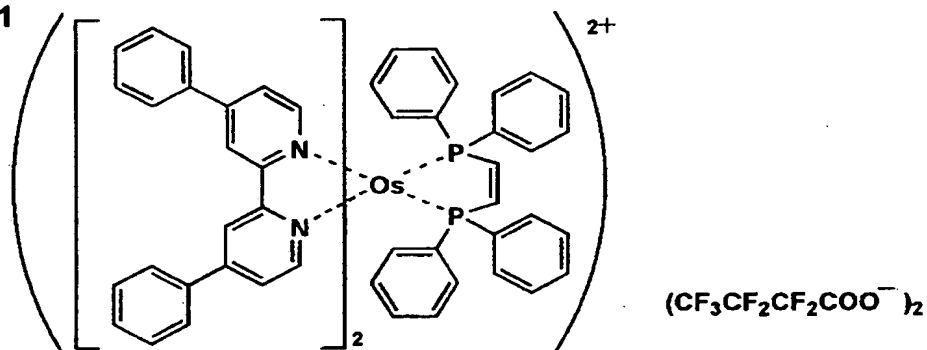
10

Pt-3



20

A-1



30

【 0 0 6 6 】

以上のほか、以下、WO 00/70655、特開2002-280178、同2001-181616、同2002-280179、同2001-181617、同2002-280180、同2001-247859、同2002-299060、同2001-313178、同2002-302671、同2001-345183、同2002-324679、WO 02/15645、特開2002-332291、同2002-50484、同2002-332292、同2002-83684、特表2002-540572、特開2002-117978、同2002-338588、同2002-170684、同2002-352960、同WO 01/93642、同2002-50483、同2002-100476、同2002-173674、同2002-359082、同2002-175884、同2002-363552、同2002-184582、同2003-7469、特表2002-525808、特開2003-7471、特表2002-525833、特開2003-31366、同2002-226495、同2002-234894、同2002-235076、同2002-241751、同2001-319779、同2001-319780、同2002-62824、同2002-100474、同2002-203679、同2002-343572、同2002-203

50

678等に記載されている化合物を使用することもできる。

【0067】

《蛍光性化合物》

本発明に用いられる蛍光性化合物について説明する。

【0068】

本発明では、ホスト化合物と燐光性化合物の他に、蛍光性化合物を少なくとも1種含有してもよい。この場合、ホスト化合物と燐光性化合物からのエネルギー移動等で、有機EL素子としての電界発光は蛍光性化合物からの発光が得られる。蛍光性化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上であることが好ましく、更に好ましくは、30%以上である。

10

【0069】

具体的な蛍光性化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または、希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

【0070】

ここでの蛍光量子収率も、前記第4版実験化学講座7の分光I Iの362頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することができる。

【0071】

前記燐光性化合物は、前記のような燐光量子収率が、25℃において0.001以上であるほか、前記ホストの最低励起三重項エネルギーよりも低いそれを有するものであり、つまりより長波長なリン光極大波長を有するものである。燐光性化合物の燐光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができる。

20

【0072】

本発明に用いられる蛍光性化合物が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

【0073】

30

《有機EL素子の層構成》

本発明に係る有機EL素子の層構成について説明する。

【0074】

本発明の有機EL素子は、一対の電極(陽極、陰極)の間に、少なくとも1層の発光層を挟持した構造を有する。ここで、発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことであり、具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する化合物を含有する層のことを指す。

【0075】

本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファ層及び陰極バッファ層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。具体的には以下に示される構造が挙げられる。

40

【0076】

(i) 陽極／発光層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(iii) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

《発光層》

本発明に係る発光層について説明する。

50

【 0 0 7 7 】

本発明では、上記一般式 (1) または (2) で表される化合物を用いて発光層を形成することが好ましい。その形成方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜を形成することができるが、本発明では、特に分子堆積膜が好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態、または液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、分子堆積膜はLB法により形成された薄膜 (分子累積膜) と、凝集構造、高次構造の相違やそれに起因する機能的な相違により区別することができる。

【 0 0 7 8 】

また、この発光層は、特開昭 5 7 - 5 1 7 8 1 号公報に記載されているように、樹脂等の結着材と共に発光材料として上記化合物を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により塗布して薄膜形成することにより得ることができる。

【 0 0 7 9 】

(発光層の膜厚)

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、5 nm ~ 5 μ m の範囲に膜厚調整することが好ましい。

【 0 0 8 0 】

次に、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等、発光層と組み合わせて有機EL素子を構成するその他の層について説明する。

【 0 0 8 1 】

《 正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層 》

本発明に用いられる、正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極、電子注入層、または電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層もしくは正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上する等発光性能の優れた素子となる。

【 0 0 8 2 】

《 正孔注入材料、正孔輸送材料 》

この正孔注入層、正孔輸送層の材料 (以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という) については、前記の陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝性材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【 0 0 8 3 】

上記正孔注入材料、正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料、正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、または、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。正孔注入材料、正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニル ; N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (TPD) ; 2, 2 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) プロパン ; 1, 1 - ビス

(4 - ジー p - トリルアミノフェニル) シクロヘキサン ; N , N , N ' , N ' - テトラ - p - トリル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル ; 1 , 1 - ビス (4 - ジー p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン ; ビス (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル) フェニルメタン ; ビス (4 - ジー p - トリルアミノフェニル) フェニルメタン ; N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ジ (4 - メトキシフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル ; N , N , N ' , N ' - テトラフェニル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ; 4 , 4 ' - ビス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル ; N , N , N - トリ (p - トリル) アミン ; 4 - (ジー p - トリルアミノ) - 4 ' - [4 - (ジー p - トリルアミノ) スチリル] スチルベン ; 4 - N , N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン ; 3 - メトキシ - 4 ' - N , N - ジフェニルアミノスチルベンゼン ; N - フェニルカルバゾール、更に、米国特許第 5 , 0 6 1 , 5 6 9 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4 , 4 ' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (α - N P D) 、特開平 4 - 3 0 8 6 8 8 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4 , 4 ' , 4 " - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン (M T D A T A) 等が挙げられる。

10

【 0 0 8 5 】

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、または、これらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【 0 0 8 6 】

20

または、p 型 - S i 、 p 型 - S i C 等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

【 0 0 8 7 】

(正孔注入層の膜厚、正孔輸送層の膜厚)

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、5 nm ~ 5 μ m 程度での範囲に調整することが好ましい。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

30

【 0 0 8 8 】

《 電子輸送層、電子輸送材料 》

本発明に係る電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【 0 0 8 9 】

この電子輸送層に用いられる材料 (以下、電子輸送材料という) の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

40

【 0 0 9 0 】

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【 0 0 9 1 】

または、8 - キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス (8 - キノリノール) アルミニウム (A l q 3) 、トリス (5 , 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (5 , 7 - ジブromo - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (2 - メチル - 8 -

50

キノリノール) アルミニウム、トリス (5 - メチル - 8 - キノリノール) アルミニウム、ビス (8 - キノリノール) 亜鉛 (Znq) 等、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga または Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

【 0092 】

その他、メタルフリーまたはメタルフタロシアニン、更には、それらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。または、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n 型 - Si、n 型 - SiC 等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

10

【 0093 】

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の公知の薄膜形成法により製膜して形成することができる。

【 0094 】

(電子輸送層の膜厚)

電子輸送層の膜厚は特に制限はないが、5 nm ~ 5 μm の範囲に調整することが好ましい。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種または二種以上からなる一層構造であってもよいし、或いは、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【 0095 】

また、本発明においては、蛍光性化合物は発光層のみに限定することではなく、発光層に隣接した正孔輸送層、または電子輸送層に前記蛍光性化合物のホスト化合物となる蛍光性化合物と同じ領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも 1 種含有させてもよく、それにより更に EL 素子の発光効率を高めることができる。これらの正孔輸送層や電子輸送層に含有される蛍光性化合物としては、発光層に含有されるものと同様に蛍光極大波長が 330 ~ 440 nm、更に好ましくは 360 ~ 410 nm の範囲にある蛍光性化合物が用いられる。

20

【 0096 】

または、本発明においては、発光効率、及び耐久性の点から一般式 (1) で表される化合物を電子輸送層に含有することが好ましい。

30

【 0097 】

《 基体 (基板、基材、支持体等ともいう) 》

本発明の有機 EL 素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機 EL 素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

【 0098 】

樹脂フィルムとしては、特に限定はなく、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン類、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、アトーン (商品名 : J S R (株) 製) 或いはアベル (商品名 : 三井化学 (株) 製) といったノルボルネン系 (またはシクロオレフィン系) 樹脂、有機無機ハイブリッド樹脂等をあげることが出来る。有機無機ハイブリッド樹脂としては、有機樹脂とゾルゲル反応によって得られる無機高分子 (例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等) を

40

50

組み合わせて得られるものが挙げられる。

【 0 0 9 9 】

樹脂フィルムの表面には無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。

【 0 1 0 0 】

被膜の具体例としてはゾル-ゲル法により形成されたシリカ層、ポリマーの塗布等により形成された有機層（たとえば重合性基を有する有機材料膜に紫外線照射や加熱等の手段で後処理を施した膜を含む）、DLC膜、金属酸化物膜または金属窒化物膜などが挙げられる。金属酸化物膜、金属窒化物膜を構成する金属酸化物、金属窒化物としては、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、窒化珪素などの金属窒化物、酸窒化珪素、酸窒化チタンなどの金属酸窒化物が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

前記、表面に無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成された樹脂フィルムの水蒸気透過率は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【 0 1 0 2 】

次に、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなるEL素子の作製法について説明する。

【 0 1 0 3 】

まず適当な基板上に、所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させて陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層／電子注入層からなる薄膜を形成させる。

【 0 1 0 4 】

更に、陽極と発光層または正孔注入層の間、及び、陰極と発光層または電子注入層の間にはバッファ層（電極界面層）を存在させてもよい。

【 0 1 0 5 】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【 0 1 0 6 】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

陰極バッファ層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【 0 1 0 9 】

更に上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子

10

20

30

40

50

とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２３７頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層等のような機能層を有していてもよい。

【 0 1 1 0 】

《電極》

次に有機ＥＬ素子の電極について説明する。有機ＥＬ素子の電極は、陰極と陽極からなる。この有機ＥＬ素子における陽極としては、仕事関数の大きい（４eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

10

【 0 1 1 1 】

上記陽極は蒸着やスパッタリング等の方法によりこれらの電極物質の薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或いはパターン精度をあまり必要としない場合（１００μm以上程度）は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、または、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常１０nm～１μm、好ましくは１０nm～２００nmの範囲で選ばれる。

【 0 1 1 2 】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（４eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。または、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常１０nm～１μm、好ましくは５０～２００nmの範囲で選ばれる。なお発光を透過させるため、有機ＥＬ素子の陽極または陰極の何れか一方が、透明または半透明であれば発光効率が向上するので好都合である。

20

30

【 0 1 1 3 】

《有機ＥＬ素子の作製方法》

次に、有機ＥＬ素子の作製方法について説明する。

【 0 1 1 4 】

薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なるが、一般にボート加熱温度５０～４５０℃、真空度１０⁻⁶～１０⁻³Pa、蒸着速度０．０１nm/秒～５０nm/秒、基板温度－５０℃～３００℃、膜厚５nm～５μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

40

【 0 1 1 5 】

前記の様に、適当な基板上に所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を１μm以下、好ましくは１０～２００nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させて陽極を作製した後、該陽極上に前記の通り正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる各層薄膜を形成させた後、その上に陰極用物質からなる薄膜を１μm以下、好ましくは５０～２００nmの範囲の膜厚になるように

50

、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させて陰極を設け、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫してこの様に正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40V程度を印加すると、発光が観測できる。または、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお印加する交流の波形は任意でよい。

【0116】

《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合は駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【0117】

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

【0118】

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

【0119】

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

【0120】

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

【0121】

図2は、表示部Aの模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

【0122】

図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【0123】

配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。

【0124】

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0125】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素を構成する駆動回路の等価回路図である。

【0126】

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コ 50

ンデンサ 1 3 等を備えている。複数の画素に有機 E L 素子 1 0 として、赤色、緑色、青色発光の有機 E L 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【 0 1 2 7 】

図 3 において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 1 1 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスタ 1 1 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 1 1 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ 1 3 と駆動トランジスタ 1 2 のゲートに伝達される。

【 0 1 2 8 】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 1 3 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 1 2 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 1 2 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 E L 素子 1 0 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 E L 素子 1 0 に電流が供給される。

【 0 1 2 9 】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 1 1 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 1 1 の駆動がオフしてもコンデンサ 1 3 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 1 2 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 E L 素子 1 0 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 1 2 が駆動して有機 E L 素子 1 0 が発光する。

【 0 1 3 0 】

すなわち、有機 E L 素子 1 0 の発光は、複数の画素それぞれの有機 E L 素子 1 0 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 1 1 と駆動トランジスタ 1 2 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 E L 素子 1 0 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【 0 1 3 1 】

ここで、有機 E L 素子 1 0 の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

【 0 1 3 2 】

また、コンデンサ 1 3 の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【 0 1 3 3 】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 E L 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【 0 1 3 4 】

図 4 は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図 4 において、複数の走査線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

【 0 1 3 5 】

順次走査により走査線 5 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線 5 に接続している画素 3 が画像データ信号に応じて発光する。

【 0 1 3 6 】

パッシブマトリクス方式では画素 3 にアクティブ素子がなく、製造コストの低減が計れる。

【 0 1 3 7 】

本発明に係わるカルバゾール誘導体化合物は、また、実質白色の発光を生じる有機エレクトロルミネッセンス素子

10

20

30

40

50

トロルミネッセンス素子に用いることが出来る。

【 0 1 3 8 】

有機EL素子は現在のところ単一の発光材料で白色発光を示すものがないため、複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得ている。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでも良いし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでも良い。

【 0 1 3 9 】

また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数の燐光または蛍光で発光する材料を、複数組み合わせたもの、蛍光または燐光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでも良い。

【 0 1 4 0 】

例えば、本発明において、発光層の材料として、発光ホストとして、本発明に係わるカルバゾール誘導体を持ち、リン光性ドーバントとして、前記リン光性ドーバントのなかから、補色の関係にあるドーバントを混合して用いることにより、白色発光においても、高い発光効率を得ることができる。

【 0 1 4 1 】

発光層にホスト材料としてこれまで知られている化合物を併用して用いることができるほか、正孔輸送層を設ける場合は、材料に特に制限はないが、陽極からの正孔を、発光する層に伝達する機能を有していれば良く、前記の、従来、光導電材料において、正孔の電荷注入材料として慣用されているものや、EL素子の正孔輸送層に用いられている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【 0 1 4 2 】

電子輸送層を設ける場合においても、特に制限がなく、カソード電極からの電子を発光する層に伝達する機能を有していれば、従来公知の材料の中から任意のものを選択して用いることができる。

【 0 1 4 3 】

白色有機エレクトロルミネッセンス素子は、基本的には発光が補色の関係にあるドーバントを混合するだけでよく、発光部のパターンニングのみで発光材料を得ることが出来る。従って、発光層もしくは正孔輸送層或いは電子輸送層等の形成時のみマスクにより塗り分けられればよく、他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、形成が容易であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

【 0 1 4 4 】

このようにして得られた白色表示素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2～40V程度を印加すると、白色の発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【 0 1 4 5 】

白色発光有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源に用いることができるが、家庭用照明用、車内照明、また露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライトとして表示装置にも有用に用いられる。

【 0 1 4 6 】

その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、更には表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

【 0 1 4 7 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 4 8 】

実施例 1

《有機EL素子OLED 1-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm製膜したガラス基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けたガラス基板をisopropanolで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【 0 1 4 9 】

このガラス基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ポートに、 α -NPD、CBP、Ir-1、BCP、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置（第1真空槽）に取付けた。 10

【 0 1 5 0 】

さらにタンタル製抵抗加熱ポートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ポートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

【 0 1 5 1 】

まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基板に膜厚25nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

【 0 1 5 2 】

さらに、CBPの入った前記加熱ポートとIr-1の入ったポートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーバントであるIr-1の蒸着速度が100:7になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。 20

【 0 1 5 3 】

ついで、BCPの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で厚さ10nmの電子輸送層を設けた。更に、Alq₃の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で膜厚40nmの電子注入層を設けた。

【 0 1 5 4 】

次に、前記の如く電子注入層まで製膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。 30

【 0 1 5 5 】

第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのポートに通電して蒸着速度0.01~0.02nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファ層を設け、次いでアルミニウムの入ったポートに通電して蒸着速度1~2nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけた。

【 0 1 5 6 】

さらにこの有機EL素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス）へ移し、図5に示したような封止構造にして、OLED 1-1を作製した。なお、補水剤である酸化バリウム5は、アルドリッチ社製の高純度酸化バリウム粉末を、粘着剤付きのフッ素樹脂系半透過膜（ミクロテックス S-NTF8031Q 日東電工製）でガラス製封止缶4に貼り付けたものを予め準備して使用した。封止缶と有機EL素子の接着には紫外線硬化型の接着剤7（東亜合成；0629B）を用い、紫外線ランプを照射することで両者を接着し封止した封止構造を有する素子を作製した。図において1は透明電極を設けたガラス基板、2が前記正孔注入/輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層等からなる有機EL層、3は陰極を示す。 40

【 0 1 5 7 】

《有機EL素子OLED 1-2~1-15の作製》

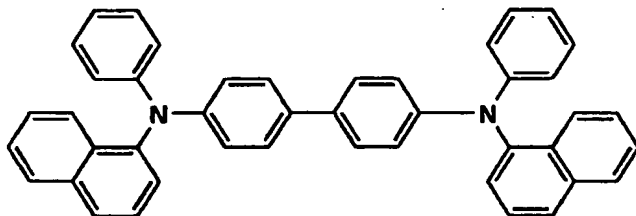
上記の有機EL素子OLED 1-1の作製において、発光ホストを表1に記載の化合物に 50

かえた以外は同様にして、有機EL素子OLED1-2~1-15を各々作製した。

【0158】

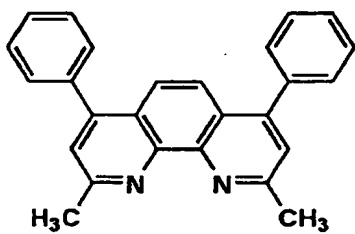
【化21】

α -NPD

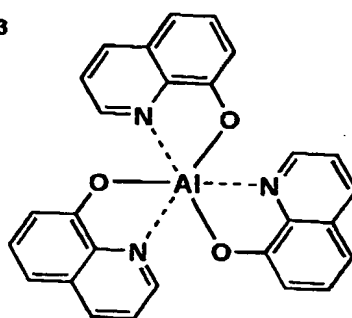


10

BCP

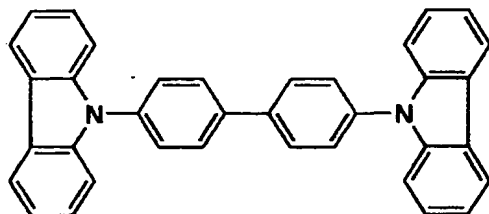


Alq₃



20

CBP

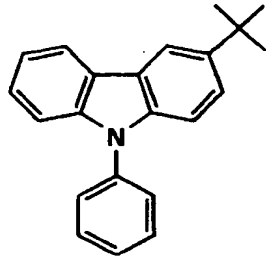


30

【0159】

【化22】

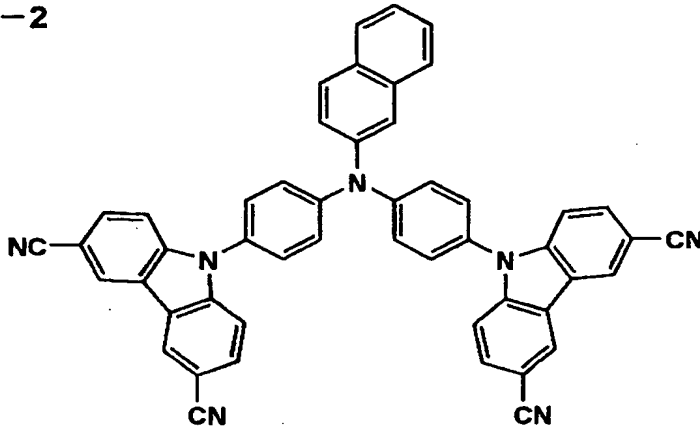
比較-1



特開2000-286056に記載の化合物

10

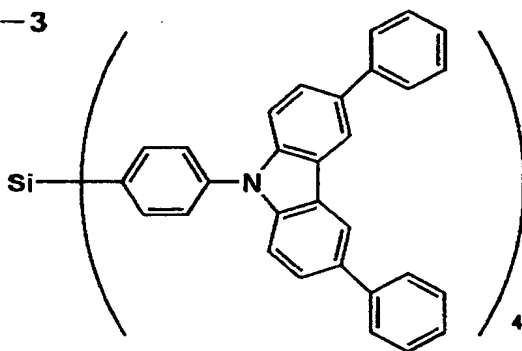
比較-2



特開2001-313179に記載の化合物

20

比較-3



特開2002-100476に記載の化合物

30

40

【 0 1 6 0 】

得られた有機EL素子OLED1-1～OLED1-15の各々について下記のような評価を行った。

【 0 1 6 1 】

《発光寿命、外部取り出し量子効率》

有機EL素子OLED1-1～1-15の各々の素子を温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で5.0mA/cm²の低電流条件下による連続点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度(L) [cd/m²] および発光効率をみるため外部取り出し量子効率(η)を測定した。ここで、発光輝度 [cd/m²] については、ミノルタ製CS-1000を用いて測定した。また、

50

外部取り出し量子効率 (%) = 有機 EL 素子外部に発光した光子数 / 有機 EL 素子に流した電子数 × 100

であり、外部取り出し量子効率の測定法は、分光放射輝度計 CS-1000 により測定した発光スペクトルを各波長の光子のエネルギーから 380 ~ 780 nm の光子数を求め、さらにランバーシアン仮定に基づき発光面から発光した光子数を求めた。また、電流量から電子数を求めた。

【0162】

また、発光寿命については、OLED1-1 ~ 1-15 の各々の素子を温度 23℃、2.5 mA/m² の低電流条件下による連続点灯を行ったときの、初期輝度が半分になるのに要する時間 (τ_1 , τ_2) を測定した。

10

【0163】

また、外部取り出し量子効率 (発光効率) および発光寿命は、各々有機 EL 素子 OLED1-1 を 100 としたときの相対値で表した。得られた結果を表 1 に示す。尚、発光色はすべての素子で緑色であった。

【0164】

【表 1】

有機EL素子	発光ホスト	発光効率	発光寿命	備考
OLED1-1	CBP	100	100	比較
OLED1-2	比較-1	84	90	比較
OLED1-3	比較-2	107	75	比較
OLED1-4	比較-3	112	60	比較
OLED1-5	1	120	105	本発明
OLED1-6	3	123	140	本発明
OLED1-7	6	118	127	本発明
OLED1-8	11	125	125	本発明
OLED1-9	23	114	130	本発明
OLED1-10	30	124	120	本発明
OLED1-11	39	132	125	本発明
OLED1-12	41	133	120	本発明
OLED1-13	45	128	145	本発明
OLED1-14	57	118	150	本発明
OLED1-15	63	140	125	本発明

20

30

【0165】

表 1 から、本発明に係わるカルバゾール誘導体をホスト化合物として用いたときに、発光効率が高く、又、発光寿命も長いことがわかる。

40

【0166】

実施例 2

《有機 EL 素子 OLED2-1 の作製》

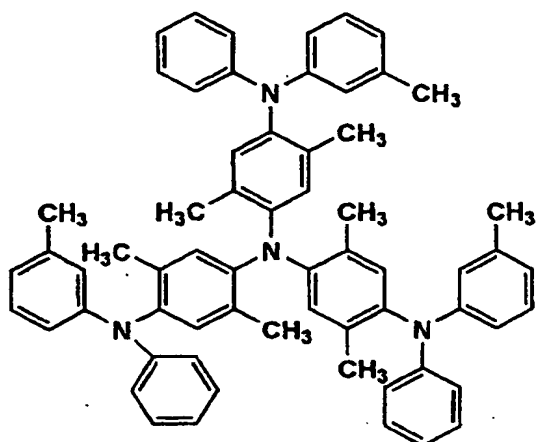
実施例 1 の OLED1-1 の正孔注入 / 輸送層を α -NPD から m-MTDATA に、発光層の作製に用いた CBP はそのままにして、発光ドーパント Ir-1 を Ir-12 に変更した以外は実施例 1 と同様な方法、膜厚で陰極まで製膜した。この素子を、窒素雰囲気下にて作製し、実施例 1 と同様に封止して大気中に曝すことなく有機 EL 素子 OLED2-1 を得た。

【0167】

【化 2 3】

50

m-MTDATXA



10

【 0 1 6 8 】

《有機EL素子OLED 2-2~2-11の作製》

上記の有機EL素子OLED 2-1の発光層に用いた比較化合物CBPを表2に記載の化合物にかえた以外は同様にして、有機EL素子OLED 2-2~2-11をそれぞれ作製した。

20

【 0 1 6 9 】

《発光寿命》

有機EL素子OLED 2-1~2-11の各々の素子を、温度23℃、2.5mA/m²の低電流条件下による連続点灯を行い、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間(τ_1 、 τ_2)を測定した。また、点灯開始直後の発光輝度(L) [cd/m²] および外部取り出し量子効率(η)を測定した。輝度の測定にはミノルタ製CS-1000を用い、外部取り出し量子効率(η)を前記と同様に評価した。

【 0 1 7 0 】

発光寿命、外部取り出し量子効率(η) (発光効率) は、それぞれ有機EL素子OLED 2-1を100としたときの相対値で表し、得られた結果を表2に示す。尚、発光色はいずれも青色だった。

30

【 0 1 7 1 】

【表2】

有機EL素子	発光ホスト	発光効率	発光寿命	備考
OLED2-1	CBP	100	100	比較
OLED2-2	比較-1	95	95	比較
OLED2-3	比較-2	45	60	比較
OLED2-4	比較-3	80	75	比較
OLED2-5	11	122	135	本発明
OLED2-6	20	127	125	本発明
OLED2-7	29	118	115	本発明
OLED2-8	39	138	140	本発明
OLED2-9	50	128	105	本発明
OLED2-10	56	130	145	本発明
OLED2-11	64	128	140	本発明

10

【 0 1 7 2 】

表 2 から、発光ドーパンをかえた系においても、本発明に係わるカルバゾール誘導体をホスト化合物として用いると、発光効率が高く、又、発光寿命も長いことがわかる。

【 0 1 7 3 】

20

実施例 3

《フルカラー表示装置の作製》

〈青色発光素子〉

前記 OLED2-10 を青色発光素子として用いた。

【 0 1 7 4 】

〈緑色発光素子〉

前記 OLED1-6 を緑色発光素子として用いた。

【 0 1 7 5 】

〈赤色発光素子〉

上記の緑色発光素子 OLED1-6 の作製において、発光ドーパントを Ir-1 から Ir 30-9 に換えた以外は同様にして、赤色発光素子を作製した。

【 0 1 7 6 】

上記で作製した、各々赤色、緑色、青色発光有機 EL 素子を同一基板上に並置し、図 2 に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図 2 には、作製した前記表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、並置した複数の画素 3 (発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等) とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している (詳細は図示せず)。前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

40

【 0 1 7 7 】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、かつ、鮮明なフルカラー動画表示が得られることが判った。

【 0 1 7 8 】

実施例 4

実施例 1 の透明電極基板の電極を 20 mm × 20 mm にパターニングし、その上に実施例 50

1と同様に正孔注入／輸送層として α -NPDを50nmの厚さで製膜し、更に本発明の化合物56の入った前記加熱ポートとIr-12の入ったポートおよびIr-9の入ったポートをそれぞれ独立に通電して発光ホストである化合物56と発光ドーパントであるIr-12およびIr-9の蒸着速度が100:5:0.6になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し発光層を設けた。

【0179】

次いで、BCPを10nm製膜して電子輸送層を設けた。更に、Alq₃を40nmで製膜し電子注入層を設けた。

【0180】

次に、真空槽を開け、電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方形穴あきマスクを設置し、陰極バッファ層として弗化リチウム0.5nmおよび陰極としてアルミニウム110nmを蒸着製膜した。 10

【0181】

この素子を実施例1と同様な方法および同様な構造の封止缶を用いて封止し平面ランプを作製した。

【0182】

この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用出来ることが判った。尚、発光ホストを本発明の他の化合物に置き換えても同様に白色の発光が得られることが判った。

【0183】

20

【発明の効果】

本発明により、高い発光効率を有し、かつ、半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子および表示装置並びに照明装置を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図2】表示部の模式図である。

【図3】画素を構成する駆動回路の等価回路図である。

【図4】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

【図5】封止構造を有する有機EL装置の模式図である。

【符号の説明】

30

1 ディスプレイ

3 画素

5 走査線

6 データ線

7 電源ライン

10 有機EL素子

11 スイッチングトランジスタ

12 駆動トランジスタ

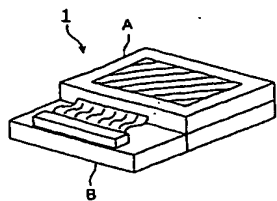
13 コンデンサ

A 表示部

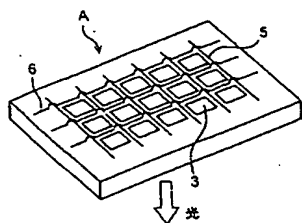
B 制御部

40

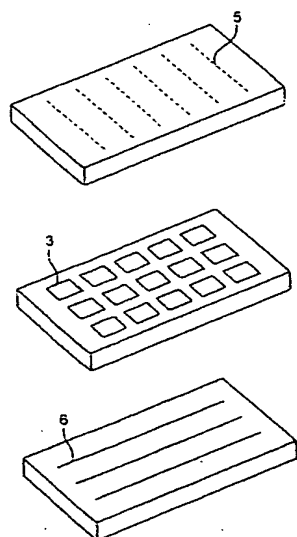
【 図 1 】



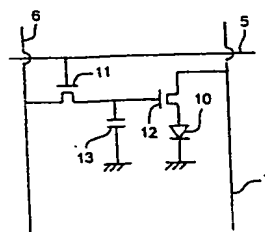
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 3 】



【 図 5 】

